

ОРИЕНТАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ ОЛОВО—ГЕРМАНИЙ

*Б. С. Бокиштейн, Л. М. Клингер, Б. Б. Страумал,
Л. С. Швиндлерман*

На бикристаллах с одиночными межфазными границами заданной кристаллографической ориентации измерено по канавке термического травления поверхностное натяжение межфазных границ. Получена немонотонная ориентационная зависимость поверхностного натяжения. Результаты обсуждаются с позиций теории решеток совпадающих узлов.

Границы фаз представляют собой важный и чрезвычайно интересный объект исследования. Однако в то время как в исследовании границ зерен достигнуты значительные успехи как в области теории, так и в экспериментах по изучению их структуры и свойств, данных о термодинамических и кинетических свойствах границ фаз крайне мало, более того, данные о связи этих свойств с кристаллографией межфазных границ практически отсутствуют. Мы считаем, что это объясняется тем, что отсутствуют методики изучения одиночных межфазных границ заданной кристаллографической ориентации, в то время как исследования границ зерен на бикристаллах ведутся уже давно [1].

Нами был предложен способ получения бикристаллов с одиночными межфазными границами, включающий направленную кристаллизацию одной фазы на поверхности монокристалла другой.

В качестве системы для исследования была выбрана пара олово—германий, где взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии мала [2]. Это обязательное условие для выбора пары металлов при выращивании бикристаллов нашим способом. Одиночные границы, полученные указанным способом, являются равновесными в термодинамическом смысле, так как в процессе кристаллизации жидкое олово, твердое олово и твердый германий находятся в равновесии. Об отсутствии выделений второй фазы свидетельствуют данные локального рентгеновского анализа наших образцов. Процесс выращивания происходит достаточно медленно для того, чтобы благодаря диффузии в жидкости межфазная граница приобрела естественную шероховатость (изломы, ступеньки и т. д.) и была равновесной в структурном отношении.

Важнейшим термодинамическим свойством равновесной границы фаз является ее поверхностное натяжение. Интересно узнать, каким образом поверхностное натяжение межфазных границ зависит от их кристаллографических параметров. Известно, например, как сильно влияет кристаллография границ зерен на их поверхностное натяжение [3]. Поэтому мы начали изучение свойств одиночных межфазных границ с исследования ориентационной зависимости их поверхностного натяжения.

Нами была выращена серия бикристаллов Sn—Ge, в которых граница фаз располагалась перпендикулярно поворотным осям 4-го порядка в Sn (ось $\langle 001 \rangle$) и в Ge (ось $\langle 100 \rangle$), и угол поворота φ вокруг оси, перпен-

дикулярной границе, изменялся от 0 до 45° (рис. 1). При $\varphi=0^\circ$ направления $\langle 010 \rangle$ Ge и $\langle 100 \rangle$ Sn параллельны. Такие границы были выбраны нами, так как они в геометрическом плане аналогичны границам зерен (границы кручения с осью поворота $\langle 100 \rangle$): отношение периодов решеток в плоскости (100) Ge и (001) Sn равно 0.970. Однако эта аналогия не является полной, так как химические свойства фаз существенно различны и, кроме того, периоды решеток в направлении осей $\langle 001 \rangle$ Sn и $\langle 100 \rangle$ Ge, т. е. перпендикулярно границе, различаются в 1.78 раза.

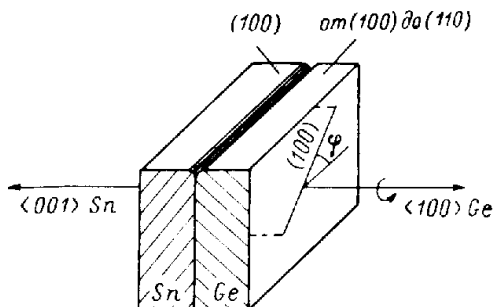


Рис. 1. Схема бикристаллических образцов Sn—Ge с одиночной межфазной границей и канавкой термического травления.

Поверхностное натяжение межфазной границы определялось нами на основе измерения параметров канавки термического травления в месте выхода границы фаз на поверхность образца. Эта методика более предпочтительна по сравнению, например, с методикой измерения поверхностного натяжения по тройным стыкам из-за малой подвижности границ фаз: для того чтобы измерить углы в области тройного стыка межфазных границ, необходимы значительно большие времена отжига. Для образо-

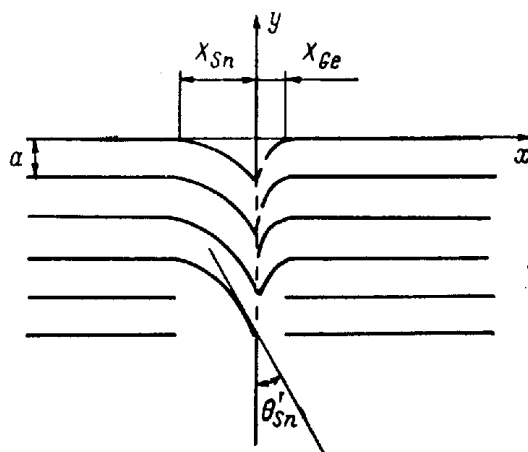
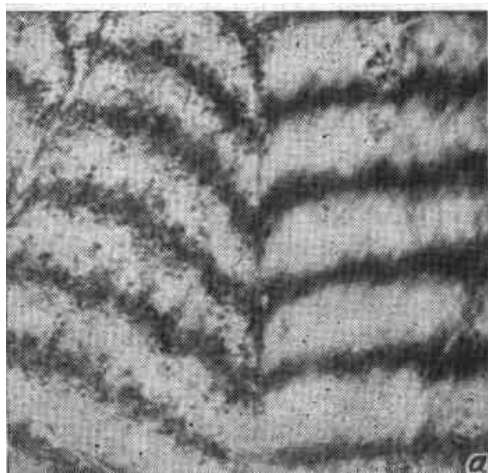


Рис. 2. Канавка термического травления в месте выхода межфазной границы на поверхность.

a — интерференционная картина, *б* — схема обработки.

вания канавки предварительно полированные образцы отжигались в атмосфере спектрально-чистого аргона при температуре в течение 35 часов. При этом глубина канавки составляла ≈ 0.5 мкм, что достаточно для проведения измерений. Действительно, измеряются равновесные значения углов, так как при увеличении продолжительности отжига до 200 часов значения двугранных углов не изменялись.

Развитие профиля канавки термического травления в месте выхода границы фаз на поверхность имеет существенные особенности по сравнению с зернограничной канавкой. Межфазная канавка в отличие от зернограничной [4] несимметрична, двугранные углы между плоскостью границы и внешними поверхностями германия и олова (θ_{Ge} и θ_{Sn} соответственно, рис. 2, б) отличаются друг от друга, причем $\theta_{Ge} < \theta_{Sn}$. Если первоначально поверхность образца была плоской, граница проходила к ней

перпендикулярно и поверхностное натяжение межфазной границы $\sigma_{\text{фг}}$ меньше поверхностного натяжения германия σ_{Ge} ($\sigma_{\text{фг}} < \sigma_{\text{Ge}}$), то кинетическое развитие профиля канавки контролируется процессом термического травления германия (так как температура отжига составляет $0.41 T_{\text{пл}}^{\text{Ge}}$). Поверхностное натяжение межфазной границы определяется из условий равновесия сил в месте выхода межфазной границы на поверхность

$$\sigma_{\text{фг}}^2 = \sigma_{\text{Ge}}^2 + \sigma_{\text{Sn}}^2 + 2\sigma_{\text{Ge}}\sigma_{\text{Sn}} \cos(\theta_{\text{Ge}} + \theta_{\text{Sn}}), \quad (1)$$

где σ_{Sn} — поверхностное натяжение олова. Для $\cos \theta_{\text{Sn, Ge}} \ll 1$ имеем

$$\frac{\cos \theta_{\text{Sn}}}{\cos \theta_{\text{Ge}}} = \frac{X_{\text{Ge}}}{X_{\text{Sn}}} = \beta, \quad (2)$$

где X_{Ge} и X_{Sn} — линейные размеры канавки в направлении оси x (рис. 2, б). Если образование канавки термического травления контролируется поверхностной диффузией и можно пренебречь взаимной диффузией компонентов по межфазной границе, то величина β равна

$$\beta = \frac{B_{\text{Ge}}}{B_{\text{Sn}}}, \quad (3)$$

а B_{Ge} и B_{Sn} аналогично случаю зернограничной канавки [4] равны

$$B = D\sigma\Omega\rho^s, \quad (4)$$

где D — коэффициент поверхностной диффузии, ρ^s — поверхностная плотность атомов, Ω — атомный объем. Объединяя (1) и (2), получим для величины относительного поверхностного натяжения межфазной границы

$$\left(\frac{\sigma_{\text{фг}}}{\sigma_{\text{Sn}}}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_{\text{Ge}}}{\sigma_{\text{Sn}}} - 1\right)^2 + \frac{\sigma_{\text{Ge}}}{\sigma_{\text{Sn}}} \left(1 + \frac{1}{\beta}\right)^2 \cos^2 \theta_{\text{Sn}}. \quad (5)$$

Экспериментально определяются величины $\cos \theta_{\text{Sn}}$ и $\beta = X_{\text{Ge}}/X_{\text{Sn}}$ (рис. 2, б). Величина σ_{Sn} оставалась в наших экспериментах постоянной и равной поверхностному натяжению для плоскости (100) олова.

Величина σ_{Ge} не была постоянной: при изменении угла φ менялась плоскость германия, выходящая на поверхность образца (рис. 1). При $\varphi = 0^\circ$ — плоскость (100) Ge, при $\varphi = 45^\circ$ — плоскость (110) Ge. Мы провели расчет ориентационной зависимости σ_{Ge} в рамках простой модели, согласно которой поверхностное натяжение пропорционально поверхностной плотности атомов. Этот расчет показал, что, кроме узкой области углов φ ($\varphi = 0 \div 2^\circ$ и $\varphi = 43 \div 45^\circ$, где поверхностное натяжение ниже), можно пользоваться средним значением $\sigma_{\text{Ge}}/\sigma_{\text{Sn}} = 1.61$, вычисленным для $T \approx T_{\text{пл}}^{\text{Sn}}$ по данным [5].

Профиль канавки термического травления (рис. 2, а) каждого образца фотографировался на двухлучевом микроинтерферометре Линника с когерентным источником света (гелий-неоновый лазер с длиной волны $\lambda = 6328 \text{ \AA}$). Полосы равной интенсивности представляют профиль канавки термического травления, увеличенный в $2a/\lambda$, где a — расстояние между линиями (рис. 2, б). Величина $\cos \theta_{\text{Sn}}$ определялась по углу θ'_{Sn} на микрофотографии из условия

$$\text{tg } \theta'_{\text{Sn}} = \frac{2a}{\lambda} \text{tg } \theta_{\text{Sn}}. \quad (6)$$

Для повышения точности этот угол измерялся в большом (30—250) числе точек образца, после чего проводилась статистическая обработка. В результате относительная погрешность определения величины $\cos \theta_{\text{Sn}}$

¹ Отношение $X_{\text{Ge}}/X_{\text{Sn}}$ можно измерить точнее, чем угол θ_{Ge} .

составляет в среднем 15%. Величина $\beta = X_{\text{Ge}}/X_{\text{Sn}}$ слабо меняется от образца к образцу и равна 0.39 ± 0.03 . Измерения были проведены на 26 образцах в интервале углов $0-45^\circ$.

На рис. 3 представлена ориентационная зависимость относительного поверхностного натяжения межфазной границы кручения с общей поворотной осью 4-го порядка в системе Sn—Ge для величины $\sigma_{\text{Ge}}/\sigma_{\text{Sn}} = 1.61$, $\beta = 0.39$ (абсолютные значения приведены для $\sigma_{\text{Sn}} = 0.650$ Дж/м² [5]).

Ориентационная зависимость поверхностного натяжения границы Sn—Ge немонотонна. Она меняется в данном интервале углов от 0.427 до 0.451 Дж/м². Минимумы располагаются на углах 0, 30 и 30°. Отметим здесь, что они совпадают или близки к углам, соответствующим особым границам зерен с осью поворота (100), которые предсказывает теория ре-

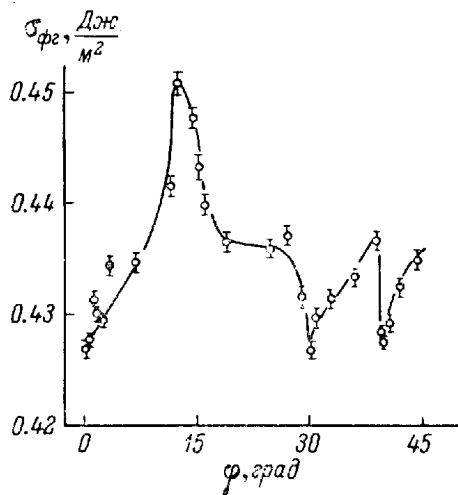


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения $\sigma_{\text{фг}}$ межфазной границы кручения Sn—Ge от угла поворота φ вокруг общей оси 4-го порядка.

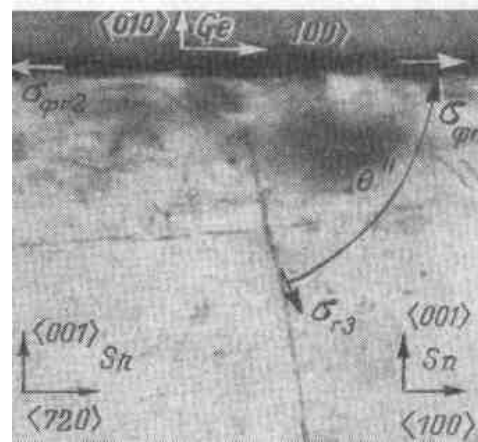


Рис. 4. Тройной стык граница фаз ($\varphi = 0^\circ$)—граница зерен ($\varphi' = 15^\circ$)—граница фаз ($\varphi = 15^\circ$).

шетки совпадающих узлов ($\Sigma = 1$, $\varphi = 0^\circ$; $\Sigma = 13$, $\varphi = 28^\circ$, $\Sigma = 5$, $\varphi = 36^\circ$), что свидетельствует о применимости в целом этой теории к границам фаз. В экспериментах по кристаллизации капель молибдена на поверхности флюорита [6] также наблюдались границы с высокой плотностью совпадающих узлов.

В то же время следует отметить, что некоторые из полученных нами результатов не укладываются в рамки теории решеток совпадающих узлов. В частности, глубина минимумов, т. е. величина поверхностного натяжения «особых» межфазных границ, не коррелирует с плотностью совпадающих узлов Σ^{-1} . Кроме того, на кривой $\sigma(\varphi)$ есть максимум. Его наличие вообще никак не предсказывается теорией.

Полученная нами немонотонная зависимость поверхностного натяжения межфазных границ от угла разориентации позволяет предсказать направление движения границы зерен в олове вдоль межфазной границы и определить поверхностное натяжение границы зерен, зная поверхностное натяжение межфазных границ и угол подхода границы зерен θ'' : $\sigma_{\text{гз}} \approx 0.3\sigma_{\text{Sn}}$. На рис. 4 слева и справа от границы зерен (граница наклона с осью $\langle 001 \rangle$, $\varphi = 15^\circ$) находятся межфазные границы с разной кристаллографией, и, следовательно, разным поверхностным натяжением ($\varphi = 0^\circ$; $\sigma_{\text{фг}} = 0.427$ Дж/м² и $\varphi = 15^\circ$, $\sigma_{\text{фг}} = 0.451$ Дж/м²). (Из-за высокой подвижности границ зерен граница фаз остается плоской, и можно пользоваться равенством $\Delta\sigma_{\text{фг}} = \sigma_{\text{гз}} \cos \theta$).

Таким образом, в прямом эксперименте установлено, что поверхностное натяжение межфазных границ может существенно меняться в зависимости от взаимной ориентации соседних фаз.

Из эксперимента непосредственно следует, что границы с определенной разориентацией фаз имеют низкое поверхностное натяжение, что может свидетельствовать об их высоком структурном совершенстве.

Л и т е р а т у р а

- [1] Ч. В. Копецкий, Л. С. Швиндлерман. В сб.: Чистые металлы, с. 73—104. «Наука», М., 1976.
- [2] М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. Metallurgizdat, М., 1962.
- [3] G. C. Hasson, X. Boos, J. Herbeval, M. Biscondi. Surf. Sci., 31, 115, 1972.
- [4] W. W. Mullins. J. Appl. Phys., 27, 900, 1956.
- [5] W. R. Tyson. Can. Met. Quart., 14, 307, 1975.
- [6] В. М. Иевлев, А. В. Бугаков. Изв. АН СССР, сер. физ., 1980 (в печати).

Институт физики твердого тела АН СССР
Черноголовка
Московская область
Ногинский район

Поступило в Редакцию
12 мая 1980 г.
В окончательной редакции
17 июля 1980 г.